



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월05일

(11) 등록번호 10-2703058

(24) 등록일자 2024년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 107/44 (2006.01) C10M 107/02 (2006.01)

C10N 40/08 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 107/44 (2013.01)

C10M 107/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0149829

(22) 출원일자 2018년11월28일

심사청구일자 2021년11월25일

(65) 공개번호 10-2019-0063433

(43) 공개일자 2019년06월07일

(30) 우선권주장

17204463.8 2017년11월29일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170141127 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자

인피눔 인터내셔널 리미티드

영국 오엑스 13 6비비, 옥스포드셔, 아빙돈, 밀톤
힐, 피오 박스 1, 코포레이트 센터

(72) 발명자

스트롱 안소니 제임스

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 피오 박
스 1 인피눔 유케이 리미티드

캐트즈 베아트리스

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 피오 박
스 1 인피눔 유케이 리미티드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

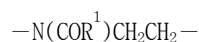
제일특허법인(유)

심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 윤활유 조성물

(57) 요약

윤활유 조성물은 다량의 윤활 점도 오일 및 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 25 중량%의 폴리(2-옥사졸린) 중합체를 포함한다. 상기 중합체는 하기 반복 단위를 갖는다:



상기 식에서, 상기 중합체 내의 반복 단위(n)의 개수는 4 내지 1000, 예컨대 4 내지 500의 정수이다. 상기 중합체는 무기 또는 유기 친핵성 중합 종결 기(t) 및 반복 단위의 N 원자에 연결된 개시제 기(i)를 포함하되, 상기 개시제 기(i)는 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카빌 잔기의 중합을 개시하는 데 효과적이다. 상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 5% 이상은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C10M 2207/125 (2013.01)

C10N 2030/02 (2013.01)

C10N 2030/06 (2013.01)

C10N 2040/08 (2013.01)

C10N 2040/25 (2020.05)

(72) 발명자

필립스 다니엘 제임스

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 피오 박스
1 인피눔 유케이 리미티드

슈와츠 앤드류 더글라스

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 피오 박스
1 인피눔 유케이 리미티드

하트베크 마누엘

영국 이1 4엔에스 런던 마일 엔드 로드 런던 퀸 마
리 유니버시티

베써 램지

영국 이1 4엔에스 런던 마일 엔드 로드 런던 퀸 마
리 유니버시티

(56) 선행기술조사문헌

US04120804 A*

KR1020120089802 A

JP2003261678 A

KR1019920000698 B1*

KR1020090114481 A

US20070111895 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

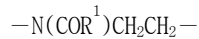
명세서

청구범위

청구항 1

조성물의 50 질량%를 초과하는 양의 윤활 점도 오일, 및

조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 25 중량%의, 하기 반복 단위를 갖는 폴리(2-옥사졸린) 중합체:



(상기 식에서, 상기 중합체 내의 반복 단위의 개수(n)는 4 내지 1000의 정수이다)

를 포함하는 윤활유 조성물로서,

상기 중합체는 무기 또는 유기 친핵성 중합 종결 기(t) 및 반복 단위의 N 원자에 연결된 개시제 기(i)를 포함하되, 상기 개시제 기(i)는 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카빌 잔기의 중합을 개시하는 데 효과적이고;

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 5% 이상은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하고;

상기 윤활유 조성물은 분산제, 금속 세제 및 마모 방지제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 0 질량% 이상 및 50 질량% 미만의 양으로 추가로 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 20% 이상이 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 30% 이상이 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 40% 이상이 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 50% 이상이 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 5% 이상이, 17개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

R^1 기가, 단일, 이중 및 삼중-불포화 C_{17} 알케닐 기들의 혼합물을 포함하되, 상기 혼합물에는 단일 또는 이중-불포화 C_{17} 알케닐 기의 개수가 삼중-불포화 C_{17} 알케닐 기의 개수보다 많은, 윤활유 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

R^1 기가 천연 지방산으로부터 수득된, 윤활유 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

n 이 4 내지 500인, 윤활유 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

n 이 4 내지 400인, 윤활유 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

n 이 10 내지 300인, 윤활유 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체인, 윤활유 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가 3개 이상의 아암(arm)을 가진 별형(star) 구조를 가지며, 550 내지 600,000 g/몰 범위의 선형의 좁은 폴리(메틸메타크릴레이트) 표준시료를 기준으로 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography)로 측정시 5,000 내지 500,000 g/몰의 분자량을 갖는, 윤활유 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 인-함유 화합물; 산화 억제제 또는 항산화제; 마찰 개질제; 및 점도 개질제로부터 선택되는, 유용성(oil-soluble) 폴리(2-옥사졸린) 중합체와 상이한, 하나 이상의 보조-첨가제를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

60 중량% 이상의 윤활 점도 오일을 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 16

내연(internal combustion) 엔진의 크랭크케이스를 윤활시키는 방법으로서,

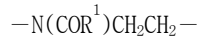
상기 엔진을 작동시키는 단계; 및

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항의 윤활유 조성물로 상기 크랭크케이스를 윤활시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 17

내연 엔진용 윤활제에 엔진 작동시의 마찰 감소 특성을 제공하기 위해, 상기 윤활제에 하기 반복 단위를 갖는 폴리(2-옥사졸린) 중합체를 포함하는 중합체 첨가제를 사용하는 방법으로서:



(상기 식에서, 상기 중합체 내의 반복 단위의 개수(n)는 4 내지 1000의 정수이다),

이때 상기 중합체는, 무기 또는 유기 친핵성 중합 종결 기(t), 및 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카빌 중합 개시제 기(i)를 포함하고;

상기 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 5% 이상은 15 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하고;

상기 윤활제는 분산제, 금속 세제 및 마모 방지제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 0 질량% 이상 및 50 질량% 미만의 양으로 추가로 포함하는, 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

n이 4 내지 500인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

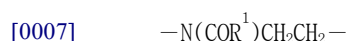
- [0001] 본 발명은 불꽃-점화식 또는 압축-점화식 내연 엔진의 크랭크케이스를 윤활시키기 위한 중합체성 첨가제를 함유하는 윤활유 조성물(윤활제)에 관한 것이다. 더욱 특히, 상기 첨가제는 윤활유에 마찰 개질제 특성을 제공하면서 동시에 윤활제 점도에 놀랍게도 낮은 영향을 주는 특정 폴리(2-옥사졸린)이다.

배경 기술

- [0002] 가솔린 및 디젤 엔진의 연료 경제 개선에 많은 관심이 존재한다. 이는, 윤활제 엔진 오일을 통해, (상기 오일의 점도를 저하시킴으로써) 벌크 유체의 마찰 기여를 감소시킴에 의해 또는 마찰 개질제 첨가제를 포함시켜 접촉 부분의 마찰을 개선시킴에 의해 수행될 수 있다.
- [0003] 그러므로, 저 점도 오일에서의 낮은 마찰 특성을 갖는 첨가제에 관심이 존재한다.
- [0004] 분산제 점도 개질제(DVM) 첨가제는 마찰 개질을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 중합체 기술에 기초하여, 당 업계에 공지된 예는, 올레핀 공중합체(OCF) 및 메타크릴레이트 공중합체이다. 특히 초-저점도 윤활 유체, 예컨대 0W-8, 0W-16, 0W-20을 요구하는 제품에서 이런 첨가제에 대한 문제는, 이의 높은 증점 효율(thickening efficiency)이다.
- [0005] 폴리(2-옥사졸린)은 당업계에서 공지되어 있다. 예컨대, 공지 기술은 2-옥사졸린의 리빙(living) 양이온성 개환 중합을 기술한다(문헌[Hoogenboom et al., Angew. Chem. Int. Ed 2009, 48, 7978-7994] 참조). US-A-4,120,804는, 윤활유에서 슬러지 형성을 방지 또는 감소시키거나, 산성 성분 등을 중화시키기 위한 분산제로서의 폴리(2-옥사졸린)(반복 단위의 개수(n)=2 내지 15)의 단(short) 올리고머의 용도를 기술한다. 중합 개시제는 250 이상의 분자량의 중합체성 물질이고, 상기 옥사졸린은 1 내지 18개의 탄소 원자의 하이드로카빌 기로 2-치환된다. 마찰 개질 또는 윤활제 점도 영향에 대해서는 언급되지 않았다.

발명의 내용

- [0006] 제 1 양태에서, 본 발명은 다량의 윤활 점도 오일, 및 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 25 중량%의, 하기 반복 단위를 갖는 폴리(2-옥사졸린) 중합체:



- [0008] (상기 식에서, 상기 중합체 내의 반복 단위의 개수(n)는 4 내지 1000, 예컨대 4 내지 500의 정수이다)를 포함하는 윤활유 조성물로서, 상기 중합체는 무기 또는 유기 친핵성 중합 종결 기(t) 및 반복 단위의 N 원자에 연결된 개시제 기(i)를 포함하되, 상기 개시제 기(i)는 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카빌 잔기의 중합을 개시하는데 효과적이고; 상기 중합체 내의 R^1 기의 총 개수의 5% 이상은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 윤활유 조성물을 제공한다.
- [0009] 제 2 양태에서, 본 발명은 내연 엔진의 크랭크케이스를 윤활시키는 방법을 제공하되, 상기 방법은 상기 엔진을 작동시키는 단계, 및 상기 크랭크케이스를 크랭크케이스 윤활제 형태의 본 발명의 제 1 양태의 윤활유 조성물에 의해 윤활시키는 단계를 포함한다.
- [0010] 제 3 양태에서, 본 발명은, 내연 엔진용 윤활제에서, 상기 엔진의 작동시, 마찰 감소 특성을 갖는 상기 윤활제를 제공하기 위한, 하기 반복 단위를 갖는 폴리(2-옥사졸린) 중합체:
- [0011] $-N(COR^1)CH_2CH_2-$
- [0012] (상기 식에서, 상기 중합체 내의 반복 단위의 개수(n)는 4 내지 1000, 예컨대 4 내지 500의 정수이다)를 포함하는 중합체 첨가제의 용도로서, 상기 중합체는, 무기 또는 유기 친핵성 중합 종결 기(t), 및 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카빌 중합 개시제 기(i)를 포함하고; 중합체 내의 R^1 기의 총 개수의 5% 이상은 15 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하는, 용도를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 폴리(2-옥사졸린)은 2-옥사졸린의 리빙 양이온성 개환 중합에 의해 제조될 수 있고, 단독중합체, 별형 중합체 또는 공중합체의 형태로 제조될 수 있다.
- [0014] 상기 단독중합체 및 별형 중합체의 일반적 제조 방법은 (단독중합체에서와 같이) 하나의 중합체성 림(limb) 또는 (별형 중합체에서와 같이) 중심 공급원으로부터 복수 개(예컨대, 4개)의 중합체성 림을 제공하기 위해 개시제와 2-치환된 옥사졸린을 중합시키는 것을 포함한다.
- [0015] 상기 블록 공중합체의 일반적 제조 방법은 제 1의 2-치환된-2-옥사졸린 단량체를 개시제와 중합시켜 제 1 중합체성 블록을 제조한 후, 제 2의 2-치환된-2-옥사졸린 단량체와 중합시켜 제 2 중합체성 블록을 제조하는 것을 포함한다. 필요한 경우, 추가 블록이 제공될 수 있다.
- [0016] 이들 방법의 예가 본 명세서에 제공될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 정의
- [0018] 본원에서, 사용되는 경우, 하기 단어 및 표현이 하기에 제시되는 의미를 갖는다.
- [0019] "활성 성분" 또는 "(a.i.)"는 희석제 또는 용매가 아닌 첨가제 물질을 나타낸다.
- [0020] "포함하는" 또는 임의의 동일 어원의 단어는 언급된 특징, 단계, 정수 또는 성분의 존재를 명시하나, 하나 이상의 다른 특징, 단계, 정수, 성분 또는 이들의 군의 존재 또는 부가를 불가능하게 하지는 않는다. 표현 "~로 이루어진다" 또는 "~로 본질적으로 이루어진다", 또는 동일 어원의 표현은 "포함하다" 또는 임의의 동일 어원의 단어 내에 포함될 수 있다. 표현 "~로 본질적으로 이루어진다"는 이것이 적용된 조성물의 특징에 영향을 실질적으로 미치지 않는 물질의 내포를 허용한다. 표현 "~로 이루어진다" 또는 동일 어원의 표현은 표현이 나타내는 언급된 특징, 단계, 정수, 성분 또는 이들의 군만이 존재함을 의미한다.
- [0021] "용융성" 또는 "오일-분산성" 또는 유사 용어는 반드시 화합물 또는 첨가제가 용해성, 가용성, 혼화성이거나 또는 모든 비율로 오일에 현탁될 수 있음을 의미하지는 않는다. 그러나, 이는 예를 들면 오일이 사용되는 환경에서 의도된 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일에 용해성이거나 또는 안정적으로 분해성인 것을 의미한다. 또한, 다른 첨가제의 추가적인 혼입은 또한, 필요에 따라, 높은 수준의 특정 첨가제의 혼입을 허용할 수 있다.
- [0022] 첨가제와 관련하여 "무회분"은 첨가제가 금속을 포함하지 않음을 의미한다.
- [0023] 첨가제와 관련하여 "회분-함유"는 첨가제가 금속을 포함함을 의미한다.
- [0024] "다량(major amount)"은 조성물 또는 혼합물의 50 질량% 초과를 의미한다.

- [0025] "소량(minor amount)"은 조성물 또는 혼합물의 50 질량% 미만을 의미한다.
- [0026] 첨가제와 관련하여 "효과량"은 목적하는 기술적 효과를 제공하는 데 효과적이고 목적하는 기술적 효과를 제공하는, 조성물(예를 들어, 첨가제 농축물) 중 상기 첨가제의 양을 의미한다.
- [0027] "ppm"은 조성물의 총 질량을 기준으로 한 질량 백만부를 의미한다.
- [0028] 조성물 또는 첨가제 성분의 "금속 함량", 예를 들어 첨가제 농축물의 물리브덴 함량 또는 총 금속 함량(즉, 모든 개별적 금속 함량의 합)은 ASTM D5185에 의해 측정된다.
- [0029] 첨가제 성분 또는 조성물과 관련하여 "TBN"은 ASTM D2896에 의해 측정된 총 염기가(total base number)(mg KOH/g)를 의미한다.
- [0030] "KV₁₀₀"은 100℃에서 ASTM D445에 의해 측정된 동적 점도를 의미한다.
- [0031] "인 함량"은 ASTM D5185에 의해 측정된다.
- [0032] "황 함량"은 ASTM D2622에 의해 측정된다.
- [0033] "황산화(sulfated) 회분 함량"은 ASTM D874에 의해 측정된다.
- [0034] M_n은 550 내지 600,000 g/mol 범위의 선형의 좁은 폴리(메틸메타크릴레이트) 표준시료를 기준으로 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 수 평균 분자량을 의미하고;
- [0035] M_w는 550 내지 600,000 g/mol 범위의 선형의 좁은 폴리(메틸메타크릴레이트) 표준시료를 기준으로 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 중량 평균 분자량을 의미하고;
- [0036] "분산도"는 M_w/M_n(Đ로 나타냄)을 의미한다.
- [0037] 또한, 본질적일 뿐만 아니라 최적이고 관례적인, 사용되는 다양한 성분은 제형화, 저장 또는 사용의 조건 하에 반응할 수 있고, 본 발명은 임의의 이러한 반응의 결과로서 수득가능하거나 수득되는 생성물을 제공함이 이해될 것이다.
- [0038] 또한, 본원에 제시된 임의의 수량, 범위 및 비의 상한 및 하한은 독립적으로 조합될 수 있다.
- [0039] **폴리(2-옥사졸린)**
- [0040] 본 발명의 폴리(2-옥사졸린)은 단독중합체, 즉 단지 하나의 유형의 반복 단위만을 함유하는 중합체일 수 있거나, 공중합체, 즉 1종 초과와 단량체로부터 유도된 중합체일 수 있다.
- [0041] 공중합체의 예로서, 통계적 공중합체를 언급할 수 있으며, 이는 중합이 공지의 통계 법칙, 예컨대 베르누이(Bernouillian) 통계학 또는 마르코프(Markovian) 통계학을 따르도록 형성된다. 중합체 쇄 내의 임의의 특정 지점에서 특정 유형의 단량체 간격을 발견할 가능성이 주변 단량체들의 유형에 독립적인 통계적 중합체는 랜덤 공중합체로서 불릴 수 있다. 통계적 및 랜덤 공중합체는 보다 정돈된 중합체 유형, 예컨대 교호 공중합체, 주기 공중합체 및 블록 공중합체와는 구별될 수 있다.
- [0042] 블록 공중합체, 즉 2개 이상의 중합체(예컨대, 단독중합체) 서브유닛이 (예컨대, 다이- 또는 트라이-블록으로서) 공유 결합에 의해 연결된 것은 본원의 문맥에서 주목할만 하다.
- [0043] 또한, 분지형 및 다분지형 중합체, 특히 수개(3개 이상)의 선형 중합체 쇄(또는 "아암(arm)")가 중심 코어에 공유 결합된 별형 중합체도 주목할만 하다.
- [0044] 폴리(2-옥사졸린) 및 이의 제조는 상기 "기술분야"에서 논의되었다. 이의 제조에서, 임의의 양이온성 종은 2-옥사졸린의 중합을 개시할 수 있다. 예로는, H⁺(HCl 또는 다른 산으로부터); R⁺(예컨대, 알킬 할라이드, 예컨대 RI 또는 RBr); 및 금속 양이온 및 염(예컨대, Zr⁴⁺)을 포함한다. 임의의 친핵성 종(예컨대, 대기수(atmospheric water)로부터의 OH⁻, OTs⁻(토실레이트), H₂NR, HSR)은 중합을 종결할 수 있다. 다른 적합한 개시제 기(i) 및 종결 기(t)는 당업자에게 공지되어 있을 것이다.
- [0045] 바람직한 개시제 기(i)는 H⁺; 양이온성 알킬 라디칼 예컨대 Me⁺, 프로필⁺ 및 그 이상의 유사체; 양이온성 알케닐

라디칼 예컨대 프로펜일⁺ 및 그 이상의 유사체; 양이온성 알킬레닐 라디칼 예컨대 프로파길⁺ 및 그 이상의 유사체; 금속 양이온 및 기타 무기 양이온을 포함한다. 개시제 기(i)로서 특히 바람직한 것은 양이온성 알킬, 알케닐 또는 알킬레닐 라디칼, 특히 Me⁺이다.

- [0046] 바람직한 종결 기(t)는 OTs⁻(토실레이트) 및 OH⁻를 포함한다.
- [0047] 특히 바람직한 실시양태에서, 개시제 기(i) 및 종결 기(t)가 동일한 분자로부터 제공되도록 폴리(2-옥사졸린)을 메틸 토실레이트 또는 프로파길 토실레이트의 존재하에 제조한다.
- [0048] 바람직하게는, n은 4 또는 400, 바람직하게는 10 내지 400, 더욱 바람직하게는 10 내지 300, 예컨대 25 내지 300이다.
- [0049] 일반적으로, 보다 높은 중합도가 바람직하지만, 500이 n에 대한 바람직한 상한일 수 있다. 또한, R¹에서의 헤테로 원자(예컨대 N, O, S, P, B, Si, F, Cl, Br, I)의 존재가 바람직할 수 있다. 상기에서 논의된 바와 같이, R¹에 대해 적용되는 경우 용어 '하이드로카빌'은 제한된 수의 헤테로 원자의 존재를 허용하여, 단지 탄소 및 수소만을 함유하는 기로 한정되지는 않는다.
- [0050] 별형 구조가 요구되는 경우, 중합체성 물질은 a) 다작용성 개시제의 사용; b) 가교 결합; 또는 c) 다작용성 종결제 또는 커플링제의 사용에 의해 제조될 수 있다.
- [0051] 실시양태에서, 중합체는 3개 이상의 아암을 갖는 별형 구조 및 10,000 내지 500,000 g/mol의 분자량을 갖는다.
- [0052] 본 명세서에서, 분자량은 550 내지 600,000 g/mol 범위의 선형의 좁은 폴리(메틸메타크릴레이트) 표준시료를 기준으로 겔 투과 크로마토 그래피에 의해 측정된다.
- [0053] 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 10% 이상은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다. 보다 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 20% 또는 30% 또는 40% 또는 50% 이상은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다. 가장 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 60% 또는 70% 이상은 15 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다.
- [0054] 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 5% 이상은 17개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다. 보다 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 10% 또는 20% 또는 30% 또는 40% 또는 50% 또는 60% 이상은 17개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다. 보다 더 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 70% 이상은 17개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함한다.
- [0055] 바람직한 실시양태에서, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 50% 이상은 단일, 이중 또는 삼중-불포화 C₁₇ 알케닐 기 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 60% 이상은 단일, 이중 또는 삼중-불포화 C₁₇ 알케닐 기 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함한다. 보다 더 바람직하게는, 중합체 내의 R¹ 기의 총 개수의 70% 이상은 단일, 이중 또는 삼중-불포화 C₁₇ 알케닐 기 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함한다.
- [0056] 특히 바람직한 실시양태에서, R¹ 기는 단일, 이중 또는 삼중-불포화 C₁₇ 알케닐 기의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물은 단일 및 이중-불포화 C₁₇ 알케닐 기가 우세하다. 이러한 혼합물은 소량의 보다 작은 분자 및 보다 긴 분자를 포함할 수 있다.
- [0057] R¹ 기의 혼합물의 적합한 공급원은 톨유 지방산(TOFA) 및 유채씨유 지방산과 같은 천연 지방산을 포함한다. 다른 적절한 공급원은 당업자에게 공지되어 있을 것이다.
- [0058] **윤활유 조성물**
- [0059] 본 발명의 윤활유 조성물은 모터 차량 모터 오일로서 사용하기에 적합한, 다량의 윤활 점도 오일 및 소량의 성능-향상 첨가제(중합체를 포함함)를 포함하는 윤활제일 수 있다. 윤활유 조성물은 또한 윤활 점도 오일과 블렌

당하여 최종 윤활제를 형성하는 첨가제 농축물 형태일 수도 있다.

[0060] 본 발명의 윤활유 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는, 조성물의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 예컨대 0.5, 1, 2, 3, 4 또는 5 중량% 이하의 유용성 폴리(2-옥사졸린) 중합체를 함유할 것이다. 첨가제 농축물 형태인 경우, 전형적으로, 유용성 폴리(2-옥사졸린) 중합체는 조성물의 중량을 기준으로 30 내지 50 중량% 양으로 윤활 점도 오일 중에 존재할 것이다.

[0061] 윤활 점도 오일(때때로 "베이스 스톡" 또는 "베이스 오일"이라 함)은 예를 들면 최종 윤활제(또는 윤활제 조성물)를 제조하기 위해 첨가제 또는 가능하게는 다른 오일이 블렌딩된 윤활제의 주요 액체 구성성분이다. 첨가제 농축물 제조 또는 윤활유 조성물 제조에 유용한 베이스 오일은 천연(식물성, 동물성 또는 광물성) 및 합성 윤활유 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0062] 본 발명의 베이스 스톡 및 베이스 오일에 대한 정의는 미국석유협회(API) 간행물["Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum 1, December 1998]에서 확인되는 것과 같으며, 여기서는 베이스 스톡을 다음과 같이 분류한다:

[0063] a) 그룹 I 베이스 스톡은 표 E-1에 규정된 시험 방법을 사용하여 90% 미만의 포화물 및/또는 0.03% 초과 황을 함유하고 80 이상 120 미만의 점도 지수를 갖는다.

[0064] b) 그룹 II 베이스 스톡은 하기 표 E-1에 규정된 시험 방법을 사용하여 90% 이상의 포화물 및 0.03% 이하의 황을 함유하고 80 이상 120 미만의 점도 지수를 갖는다.

[0065] c) 그룹 III 베이스 스톡은 하기 표 E-1에 규정된 시험 방법을 사용하여 90% 이상의 포화물 및 0.03% 이하의 황을 함유하고 120 이상의 점도 지수를 갖는다.

[0066] d) 그룹 IV 베이스 스톡은 폴리알파올레핀(PAO)이다.

[0067] e) 그룹 V 베이스 스톡은 그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않은 다른 모든 베이스 스톡을 포함한다.

[0068] 전형적으로, 베이스 스톡은 100℃에서 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 4 내지 10, 가장 바람직하게는 4.5 내지 8 mm²/s의 점도 지수를 갖는다.

[0069] 표 E-1: 베이스 스톡에 대한 분석 방법

특성	시험 방법
포화물	ASTM D 2007
점도 지수	ASTM D 2270
황	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

[0070]

[0071] 바람직하게는, 윤활 점도 오일은 윤활 점도 오일의 총 질량을 기준으로 10 이상, 더욱 바람직하게는 20 이상, 더욱더 바람직하게는 25 이상, 더욱더 바람직하게는 30 이상, 더욱더 바람직하게는 40 이상, 더욱더 바람직하게는 45 질량% 이상의 그룹 II 또는 그룹 III 베이스 스톡을 포함한다. 더욱더 바람직하게는, 윤활 점도 오일은 윤활 점도 오일의 총 질량을 기준으로 50 초과, 바람직하게는 60 이상, 더욱 바람직하게는 70 이상, 더욱더 바람직하게는 80 이상, 더욱더 바람직하게는 90 질량% 이상의 그룹 II 또는 그룹 III 베이스 스톡을 포함한다. 가장 바람직하게는, 윤활 점도 오일은 본질적으로 그룹 II 및/또는 그룹 III 베이스 스톡으로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 윤활 점도 오일은 그룹 II 및/또는 그룹 III 베이스 스톡으로만 이루어진다. 후자의 경우, 윤활유 조성물에 포함되는 첨가제가, 그룹 II 또는 그룹 III 베이스 스톡이 아닌 캐리어 오일을 포함할 수 있음이 인정된다.

[0072] 윤활유 조성물에 포함될 수 있는 다른 윤활 점도 오일은 다음과 같다:

[0073] 천연 오일은 동물성 및 식물성 오일(예컨대, 캐스터유 및 라드유), 액상 석유 오일 및 수소화정제된, 용매-처리된, 파라핀계, 나프텐계 및 혼합 파라핀-나프텐계 유형의 무기 윤활유를 포함한다. 석탄 또는 셰일 유래 윤활 점도 오일도 유용한 베이스 오일이다.

[0074] 합성 윤활유는 탄화수소유 예를 들면 중합 또는 상호중합 올레핀(예컨대, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 염소화 폴리부틸렌, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센)); 알킬벤젠(예컨대, 도데

실벤젠, 테트라데실벤젠, 다이노닐벤젠, 다이(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페놀(예컨대, 바이페닐, 터페닐, 알킬화 폴리페놀); 및 알킬화 다이페닐 에터 및 알킬화 다이페닐 설파이드 및 이들의 유도체, 유사체 및 동족체를 포함한다.

[0075] 합성 윤활유의 또 다른 적합한 부류는 다이카복실산(예컨대, 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산 및 알켄일 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 푸마르산, 아디프산, 리놀산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 알켄일 말론산)과 다양한 알코올(예컨대, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노에터, 프로필렌 글리콜)과의 에스터를 포함한다. 이러한 에스터의 구체적인 예는 다이부틸 아디페이트, 다이(2-에틸헥실) 세바케이트, 다이-n-헥실 푸마레이트, 다이옥틸 세바케이트, 다이이소옥틸 아젤레이트, 다이이소데실 아젤레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이데실 프탈레이트, 다이에이코실 세바케이트, 리놀산 이량체의 2-에틸헥실 다이에스터, 및 1 몰의 세바스산과 2 몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2 몰의 2-에틸헥산산을 반응시킴으로써 형성되는 복합 에스터를 포함한다.

[0076] 합성 오일로서 유용한 에스터는 또한 C₅ 내지 C₁₂ 모노카복실산과 폴리올, 및 폴리올 에터, 예컨대 네오펜틸 글리콜, 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨 및 트라이펜타에리트리톨로부터 제조되는 것을 포함한다.

[0077] 비정제, 정제 및 재정제 오일이 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 비정제 오일은 추가의 정제 처리 없이 천연 또는 합성 공급원으로부터 직접 수득되는 것들이다. 예를 들면, 추가 처리 없이 레토르트 조작으로부터 직접 수득되는 세일 오일, 증류로부터 직접 수득되는 석유 오일 또는 에스터화 공정으로부터 직접 수득되는 에스터 오일이 비정제된 오일일 것이다. 정제 오일은 하나 이상의 특성을 개선하기 위해 하나 이상의 정제 단계에서 추가 처리되는 것을 제외하고는 비정제 오일과 유사하다. 증류, 용매 추출, 산 또는 염기 추출, 여과 및 삼투와 같은 많은 이러한 정제 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 재정제 오일은 서비스에 이미 사용되고 있는 정제 오일에 적용되는 정제 오일을 수득하는 데 사용되는 것과 유사한 공정에 의해 얻어진다. 이러한 재정제 오일은 또한 재생 또는 재처리 오일이라고도 하며 종종 폐 첨가제 및 석유분해 제품을 처리하기 위한 기술에 의해 추가로 처리된다.

[0078] 베이스 오일의 다른 예는 가스액화("GTL") 베이스 오일, 즉 상기 베이스 오일은 피셔-트롭쉬 촉매를 사용하여 H₂ 및 CO를 함유하는 합성 가스로 만든 피셔-트롭쉬 합성된 탄화수소로부터 유도된 오일일 수 있다. 이러한 탄화수소는 전형적으로 베이스 오일로서 유용하게 되기 위해 추가의 처리를 필요로 한다. 예를 들어, 이는 당해 분야에 공지된 방법에 의해 수소이성질화; 수소첨가분해 및 수소이성질화; 탈랍; 또는 수소이성질화 및 탈랍 처리될 수 있다.

[0079] 윤활 점도 오일은 또한 그룹 I, 그룹 IV 또는 그룹 V 베이스 스톱 또는 이들 베이스 스톱의 베이스 오일 블렌드를 포함할 수 있다.

[0080] 본 발명의 윤활유 조성물은 바람직하게는 조성물의 중량을 기준으로 윤활 점도의 오일을 60 중량% 이상, 예를 들어 70 중량% 이상 포함한다.

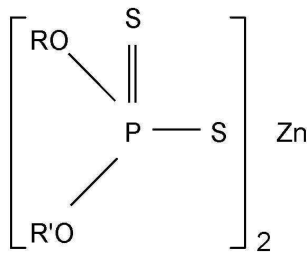
[0081] 보조-첨가제

[0082] 본 발명의 모든 양태의 윤활유 조성물은 인-함유 화합물; 산화 억제제 또는 항산화제; 분산제; 금속 세제; 마모 방지제; 마찰 개질제, 점도 개질제; 및 다른 보조-첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 단, 이들은 유용성 폴리(2-옥사졸린) 중합체와 상이하다. 이에 대해서는 아래에서 자세히 기술된다.

[0083] 적합한 인-함유 화합물은 종종 마모 방지제 및 항산화제로서 사용되는 다이하이드로카빌 다이티오포스페이트 금속염을 포함한다. 상기 금속은 바람직하게는 아연이지만, 알칼리 또는 알칼리 토금속, 또는 알루미늄, 납, 주석, 몰리브덴, 망간, 니켈 또는 구리일 수 있다. 상기 아연 염은 가장 통상적으로, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.2 내지 2 질량%의 양으로 윤활유에 사용된다. 이는 공지의 기술에 따라 먼저 통상적으로 하나 이상의 알코올 또는 페놀을 P₂S₅와 반응시켜 다이하이드로카빌 다이티오인산(DDPA)을 형성하고, 이어서 형성된 DDPA를 아연 화합물로 중화함으로써 제조될 수 있다. 예를 들면, 다이티오인산은 1급 및 2급 알코올의 혼합물을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 다르게는, 다중 다이티오인산을 제조할 수 있으며, 이때 어느 한 쪽에 속하는 하이드로카빌 기는 성질상 전적으로 2급이고 다른 쪽에 속하는 하이드로카빌 기는 성질상 전적으로 1급이다. 상기 아연 염을 제조하기 위해, 임의의 염기성 또는 중성 아연 화합물을 사용할 수 있지만, 그 산화물, 수산화물 및 카보네이트가 가장 일반적으로 사용된다. 시판되는 첨가제는 종종 중화반응에 있

어서 과잉의 염기성 아연 화합물을 사용하고 있기 때문에 과잉의 아연을 함유한다.

[0084] 바람직한 아연 다이하이드로카르빌 다이티오포스페이트는 다이하이드로카르빌디티오인산의 유용성 염이며 하기 식으로 나타낼 수 있다:



[0085]

[0086] 상기 식에서,

[0087] R 및 R'은 1 내지 18개, 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하고 알킬, 알켄일, 아릴, 아릴알킬, 알크아릴 및 지환족 라디칼을 포함하는 동일하거나 상이한 하이드로카빌 라디칼일 수 있다.

[0088] R 및 R' 기로서 특히 바람직한 것은 2 내지 8개의 탄소 원자의 알킬 기이다. 따라서, 상기 라디칼은 예를 들면 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, 2급-부틸, 아밀, n-헥실, i-헥실, n-옥틸, 데실, 도데실, 옥타데실, 2-에틸헥실, 페닐, 부틸페닐, 사이클로헥실, 메틸사이클로펜틸, 프로펜일, 부텐일 기일 수 있다. 유용성을 획득하기 위해, 다이티오인산 중의 전체 탄소 원자(즉, R 및 R')의 수는 일반적으로 5개 이상일 것이다. 따라서, 상기 아연 다이하이드로카르빌 다이티오포스페이트(ZDDP)는 아연 다이알킬다이티오포스페이트를 포함할 수 있다. 본 발명의 윤활유 조성물은 적합하게는 약 0.08 질량%(800ppm) 이하의 인 함량을 가질 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 있어서, ZDDP는 허용되는 최대량에 가까운 양 또는 그와 동일한 양, 바람직하게는 인의 최대 허용량의 100 ppm 이내의 인 함량을 제공하는 양으로 사용된다. 따라서, 본 발명의 실시예에 유용한 윤활유 조성물은 바람직하게는 ZDDP 또는 다른 아연-인 화합물을 상기 윤활유 조성물의 총 질량을 기준으로 0.01 내지 0.08 질량%의 인, 예컨대 0.04 내지 0.08 질량%의 인, 바람직하게는 0.05 내지 0.08 질량%의 인을 도입시키는 양으로 함유한다.

[0089] 산화 억제제 또는 항산화제는 광유의 사용 중 열화 경향을 감소시킨다. 산화성 열화는 윤활제 내의 슬러지, 금속 표면상의 바니시-유사 침착물 및 점도 증대에 의해 입증될 수 있다. 이러한 산화 억제제는 장애 페놀, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₂ 알킬 측쇄를 가지는 알킬페놀티오에스터의 알칼리 토금속 염, 칼슘 노닐페놀 설페이트, 유용성 페네이트 및 황화 페네이트, 인황화 또는 황화 탄화수소 또는 에스터, 인 에스터, 금속 티오카바메이트, US 4,867,890에 기재된 유용성 구리 화합물 및 몰리브덴-함유 화합물을 포함한다.

[0090] 질소에 직접 부착되는 적어도 2개의 방향족 기를 가지는 방향족 아민은 항산화성을 위해 종종 사용되는 화합물의 또 다른 부류를 구성한다. 하나의 아민 질소에 직접 부착되는 적어도 2개의 방향족 기를 가지는 전형적인 유용성 방향족 아민은 6 내지 16개의 탄소 원자를 함유한다. 이들 아민은 2개를 초과하는 방향족 기를 함유할 수 있다. 총 3개 이상의 방향족 기를 가지고, 이때 2개의 방향족 기가 공유결합에 의해 또는 원자 또는 기(예컨대, 산소 또는 황 원자, 또는 -CO-, -SO₂- 또는 알킬렌 기)를 통해 결합하고 2개가 하나의 아민 질소에 직접 부착된 화합물이 또한 상기 질소 원자에 직접 부착된 적어도 2개의 방향족 기를 가지는 방향족 아민으로 간주된다. 상기 방향족 고리는 전형적으로 알킬, 사이클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아실, 아실아미노, 하이드록시 및 니트로 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기에 의해 치환된다. 하나의 아민 질소에 직접 부착된 적어도 2개의 방향족 기를 가지는 임의의 이러한 유용성 방향족 아민의 양은 바람직하게는 0.4 질량%를 초과해서는 안 된다.

[0091] 분산제는 그 주요 기능이 현탁액 내에 고체 및 액체 오염물을 유지함으로써 이들을 부동태화하고 엔진 침착물을 감소시키는 동시에 슬러지 침착물을 감소시키도록 하는 첨가제이다. 예를 들어, 분산제는 윤활제의 사용 중에 산화로부터 초래되는 지용성 물질을 현탁액 내에 유지하고, 이에 따라 엔진의 금속 부품상의 슬러지 응집 및 침전 또는 침착을 방지한다.

[0092] 본 발명의 분산제는 바람직하게는, 금속-함유, 따라서 회분-형성 물질과 달리, 연소시 실질적으로 회분을 형성하지 않는 비-금속성 유기 물질인, 상술한 바와 같은 "무회분"이다. 이는 극성 헤드를 가진 긴 탄화수소 쇄를 포함하며, 이때 상기 극성은 예를 들면 O, P 또는 N 원자의 혼입에 의해 유도된다. 탄화수소는 예를 들면 40

내지 500개의 탄소 원자를 갖는 유용성을 부여하는 친유성 기이다. 따라서, 무회분 분산제는 유용성 중합체성 골격을 포함할 수 있다.

- [0093] 올레핀 중합체의 바람직한 부류는 폴리부텐, 구체적으로 예를 들면 C_4 정제 스트림의 중합에 의해 제조될 수 있는 폴리이소부텐(PIB) 또는 폴리-n-부텐으로 구성된다.
- [0094] 분산제는 예를 들면 장쇄 탄화수소-치환된 카복실산의 유도체를 포함하며, 그 예로는 고분자량 하이드로카빌-치환된 석신산의 유도체이다. 주목할만한 분산제 그룹은 예를 들면 상기 산(또는 유도체)을 질소-함유 화합물, 유리하게는 폴리알킬렌 폴리아민, 예컨대 폴리에틸렌 폴리아민과 반응시킴으로써 제조되는 탄화수소-치환된 석신이미드에 의해 구성된다. 특히 바람직한 것은 특성 개선을 위해 후-처리될 수 있는, 예컨대 보레이트화(US-A-3,087,936 및 -3,254,025 참조), 플루오르화 또는 옥실화될 수 있는, US-A-3,202,678; -3,154,560; -3,172,892; -3,024,195; -3,024,237, -3,219,666; 및 -3,216,936에 기재된 바와 같은 알켄일 석신산 무수물과 폴리알킬렌 폴리아민의 반응 생성물이다. 예를 들면, 보레이트화는 아실 질소-함유 분산제를 산화 붕소, 할로젠화 붕소, 보론산 및 보론산의 에스터로부터 선택되는 보론 화합물로 처리함으로써 달성될 수 있다.
- [0095] 바람직하게는, 상기 분산제는, 존재하는 경우, 1000 내지 3000, 바람직하게는 1500 내지 2500 범위의 수 평균 분자량 및 적당한(moderate) 작용성의 폴리이소부텐으로부터 유도되는 석신이미드 분산제이다.
- [0096] 사용될 수 있는 분산제 유형의 또 다른 예는 EP-A-2 090 642에 기재된 바와 같이 연결된 방향족 화합물이다.
- [0097] 세제는 기관 내 피스톤 증착, 예를 들어 고온 바니시 및 래커 증착의 형성을 감소시키는 첨가제이고; 이는 일반적으로 산-중화 특성을 가지고 현탁액 중 미분된 고체를 유지할 수 있다. 대부분의 세제는 "비누", 즉, 산성 유기 화합물의 금속 염을 기반으로 한다.
- [0098] 세제는 일반적으로 극성 헤드 및 긴 소수성 테일을 포함하되, 극성 헤드는 산성 유기 화합물의 금속 염을 포함한다. 염은 통상적으로 정염 또는 중성염으로서 기재되는 경우 금속의 실질적인 화학양론적 양을 함유하고 전형적으로 100% 활성량에서 0 내지 80의 총 염기가 또는 TBN을 가질 수 있다(ASTM D2896에 의해 측정될 수 있음). 많은 양의 금속 염기는 과량의 금속 화합물(예컨대, 옥사이드 또는 하이드록사이드)과 산성 기체(예컨대, 이산화 탄소)의 반응에 의해 포함될 수 있다.
- [0099] 생성된 과염기성(overbased) 세제는 중성화된 세제를 금속 염기(예를 들어, 카보네이트) 미셀의 외부 층으로서 포함한다. 이러한 과염기성 세제는 100% 활성량에서 150 이상, 전형적으로 200 내지 500 이상의 TBN을 가질 수 있다.
- [0100] 적합하게는, 사용될 수 있는 세제는, 금속, 특히 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속(예를 들어, Na, K, Li, Ca 및 Mg)의 중성 및 과염기성 설포네이트, 페네이트, 황산화된 페네이트, 티오포스포네이트, 살리실레이트 및 나프테네이트의 유용성 염을 포함한다. 가장 통상적으로 사용되는 금속은 Ca 및 Mg(이는 둘 다 윤활제에 사용되는 세제에 존재할 수 있음), 및 Ca 및/또는 Mg와 Na의 혼합물이다. 세제는 다양한 조합으로 사용될 수 있다.
- [0101] 추가적인 첨가제가 특정 성능 요건을 만족시킬 수 있도록 본 발명의 조성물 내로 혼입될 수 있다. 본 발명의 윤활유 조성물에 포함될 수 있는 첨가제의 예는 금속 부식 억제제, 점도 지수 개선제, 부식 억제제, 산화 억제제, 다른 마찰 개질제, 소포제, 마모 방지제 및 유동점 강하제이다. 이들 몇몇은 이하에서 상세하게 논한다.
- [0102] 최종 오일의 다른 성분과 상용성인 마찰 조정제 및 연료비 개선제(fuel economy agent)도 포함될 수 있다. 이러한 물질의 예는 고급 지방산의 글리세릴 모노에스터 예컨대 글리세릴 모노올리에이트; 다이올과 장쇄 폴리카복실산의 에스터 예컨대 이량체화 불포화 지방산의 부탄다이올 에스터; 및 알콕실화 알킬-치환된 모노아민, 다이아민 및 알킬에터 아민 예컨대 에톡실화 탈로우(tallow) 아민 및 에톡실화 탈로우 에터 아민을 포함한다.
- [0103] 다른 공지의 마찰 개질제는 유용성 오가노-몰리브덴 화합물을 포함한다. 이러한 오가노-몰리브덴 마찰 개질제도 윤활유 조성물에 황산화성 및 내마모성을 제공한다. 이러한 유용성 오가노-몰리브덴 화합물의 예는 다이티오카바메이트, 다이티오포스페이트, 다이티오포스페이트, 잔테이트, 티오잔테이트, 설파이드 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 것은 몰리브덴 다이티오카바메이트, 다이알킬다이티오포스페이트, 알킬 잔테이트 및 알킬티오잔테이트이다.
- [0104] 또한, 상기 몰리브덴 화합물은 산성 몰리브덴 화합물일 수 있다. 이들 화합물은 ASTM 시험 D-664 또는 D-2896의 적정 절차에 의해 측정될 때 염기성 질소 화합물과 반응하고 전형적으로는 6가이다. 몰리브덴산, 암모늄 몰리브데이트, 나트륨 몰리브데이트, 칼륨 몰리브데이트 및 다른 알칼리 금속 몰리브데이트 및 다른 몰리브

텐 염 예컨대 수소 나트륨 폴리브레이트, MoOC_4 , MoO_3Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, 삼산화 폴리브텐 또는 유사한 산성 폴리브텐 화합물이 포함된다.

[0105] 본 발명에 유용한 조성물 중에는 하기 화학식의 오가노-폴리브텐 화합물이 포함된다:

[0106] $\text{Mo}(\text{R}''\text{OCS}_2)_4$ 및 $\text{Mo}(\text{R}''\text{SCS}_2)_4$

[0107] 상기 식에서,

[0108] R''은 일반적으로 1 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자의 알킬, 아릴, 아르알킬 및 알콕시알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 기이다. 특히 바람직한 것은 폴리브텐의 다이알킬다이트오카바메이트이다.

[0109] 본 발명의 윤활유 조성물에 유용한 또 다른 오가노-폴리브텐 화합물 군은 3핵 폴리브텐 화합물, 특히 화학식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 의 화합물 및 이들의 혼합물이며, 여기서 L은 독립적으로 상기 화합물이 오일 중에서 용해성 또는 분산성이 되도록 하기에 충분한 수의 탄소 원자를 가지는 유기 기를 갖도록 선택된 리간드이고, n은 1 내지 4, k는 4 내지 7이며, Q는 중성 전자 공여성 화합물 군 예컨대 물, 아민, 알코올, 포스핀 및 에터와 같은 화합물로부터 선택되고, z는 0 내지 5의 범위이고 비-화학양론적인 값을 포함한다. 적어도 21개의 전체 탄소 원자 예컨대 25개 이상, 30개 이상 또는 35개 이상의 탄소 원자가 상기 리간드 유기 기 모두에 존재해야 한다.

[0110] 본 발명의 모든 양태에 유용한 윤활유 조성물은 바람직하게는 10 ppm 이상, 30 ppm 이상, 40 ppm 이상, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이상의 폴리브텐을 함유한다. 적합하게는, 본 발명의 모든 양태에 유용한 윤활유 조성물은 1000 ppm 이하, 750 ppm 이하 또는 500 ppm 이하의 폴리브텐을 함유한다. 본 발명의 모든 양태에 유용한 윤활유 조성물은 (폴리브텐의 원자로 측정시) 바람직하게는 10 내지 1000, 예컨대 30 내지 750 또는 40 내지 500 ppm의 폴리브텐을 함유한다.

[0111] 베이스 스톱의 점도 지수는, 점도 개질제(VM) 또는 점도 지수 개선제(VII)로서 작용하는 특정 중합체성 물질을 상기 베이스 스톱에 혼합함으로써 증가되거나 개선된다. 일반적으로, 점도 개질제로서 유용한 중합체성 물질은 5,000 내지 250,000, 바람직하게는 15,000 내지 200,000, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 150,000의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 것이다. 이들 점도 개질제는 예를 들면 말레산 무수물 등의 그래프트 물질로 그래프트화될 수 있고, 상기 그래프트화 물질은 예를 들면 아민, 아마이드, 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물 또는 알코올과 반응하여 다작용성 점도 개질제(분산제-점도 개질제)를 형성할 수 있다.

[0112] 다이올레핀을 사용해 제조되는 중합체는 에틸렌계 불포화를 포함할 것이고, 이러한 중합체는 수소화되는 것이 바람직하다. 중합체가 수소화되는 경우, 이러한 수소화는 종래 기술에 공지된 임의의 기술을 이용해 달성될 수 있다. 예를 들어, 상기 수소화는 에틸렌성 및 방향족성 불포화가 모두 예를 들면 US 3,113,986 및 3,700,633에 교시된 바와 같은 방법을 이용해 전환(포화)되도록 달성될 수 있거나 또는 상기 수소화가 예를 들면 US 3,634,595, 3,670,054, 3,700,633 및 Re 27,145에 교시된 바와 같이 방향족성 불포화가 전혀 또는 거의 전환되지 않도록 선택적으로 달성될 수 있다. 임의의 이러한 방법은 또한 에틸렌성 불포화만을 함유하고 방향족성 불포화는 함유하지 않는 중합체를 수소화하는 데 사용될 수 있다.

[0113] 윤활유 유동 개선제(LOFI)로도 알려져 있는 유동점 강하제(PPD)는 온도를 강하시킨다. VM에 비해, LOFI는 일반적으로 낮은 수 평균 분자량을 갖는다. VM와 같이, LOFI는 그래프트화 물질 예컨대 말레산 무수물 등을 이용해 그래프트화될 수 있고, 이러한 그래프트화 물질은 예를 들면 아민, 아마이드, 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물 또는 알코올과 반응하여 다작용성 첨가제를 형성할 수 있다.

[0114] 본 발명에서, 블렌드의 점도 안정성을 유지하는 첨가제를 포함하는 것이 필요할 수 있다. 따라서, 극성 기-함유 첨가제는 예비-블렌딩 단계에서 순조롭게 저점도를 달성하지만, 몇몇 조성물의 점도는 장기간 저장시에 증가하는 것이 관찰되었다. 이 점도 증가의 조절에 효과적인 첨가제는 위에 기재한 바와 같은 무회분 분산제의 제조에 사용되는 모노- 또는 다이-카복실산 또는 무수물과의 반응에 의해 작용화된 장쇄 탄화수소를 포함한다.

[0115] 윤활유 조성물이 1종 이상의 상술한 첨가제를 포함할 경우, 각 첨가제는 전형적으로 상기 첨가제가 그 원하는 기능을 부여할 수 있는 양으로 베이스 오일 중에 블렌딩된다. 크랭크케이스용 윤활제에 사용할 경우, 이러한 첨가제의 전형적인 효과량을 이하에 기재한다. 기재된 모든 값(세제는 오일 중 콜로이드성 분산제의 형태로 사용되기 때문에, 세제 값은 제외함)은 활성 성분(A.I.)의 질량%로 나타낸다.

첨가제	질량% (넓은 범위)	질량% (바람직한 범위)
분산제	0.1 - 20	1 - 8
금속 세제	0.1 - 15	0.2 - 9
부식 억제제	0 - 5	0 - 1.5
금속 다이하이드로카빌 다이티오포스페이트	0.1 - 6	0.1 - 4
항산화제	0 - 5	0.01 - 2.5
유동점 강하제	0.01 - 5	0.01 - 1.5
소포제	0 - 5	0.001 - 0.15
보충적 내마모제	0 - 1.0	0 - 0.5
마찰 개질제	0 - 5	0 - 1.5
점도 개질제	0.01 - 10	0.25 - 3
베이스 스톱	나머지량	나머지량

[0116]

[0117]

바람직하게는, 완전하게 제형화된 윤활유 조성물(윤활 점도 오일 + 모든 첨가제)의 노악(Noack) 휘발도는 18 질량% 이하, 예컨대 14 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하일 것이다. 본 발명의 실시예 유용한 윤활유 조성물은 전체적으로 황산화 회분 함유율이 0.5 내지 2.0, 예컨대 0.7 내지 1.4, 바람직하게는 0.6 내지 1.2 질량%를 가질 수 있다.

[0118]

필수적인 것은 아니지만, 첨가제들을 포함하는 1종 이상의 첨가제 농축물(농축물은 때로는 첨가제 패키지로 불림)을 제조하여, 여러 종류의 첨가제를 오일에 동시에 첨가하여 상기 윤활유 조성물을 형성하는 것이 바람직할 수 있다.

[0119]

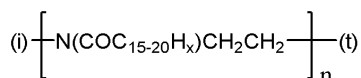
실시예

[0120]

이제 본 발명은 하기 비제한적 실시예에서 구체적으로 기재될 것이다.

[0121]

단독중합체의 구조는 하기와 같다:



[0122]

[0123]

상기 식에서, (i) = Me이고, (t) = 토실레이트이다. 각각의 R¹ 기는 각각의 치환체의 탄소 체-길이에 적절한 수소 원자 'x'의 수를 갖는다.

[0124]

중합체의 합성

[0125]

지방산이 불포화 C₁₆ 내지 C₁₈ 기들을 갖는 분자들이 40%를 초과하는(이는 생성 중합체 내의 R¹ 기들의 40% 초과가 불포화 C₁₅ 내지 C₁₇ 탄소 원자를 갖는 것에 상응함) 유체성 지방산 유도된 2-옥사졸린(FAOx⁵)(n 당량); 및 메틸 토실레이트(1.00 당량)를 100℃에서 1시간 동안 가열한 다음, 온도를 120℃로 상승시키고, NMR이 출발 물질의 정량적 전환(1 내지 3시간)을 나타낼 때까지 교반하였다. 황색 고체를 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

[0126]

하기와 같은 특징을 갖는, 상이한 분자량의 4개의 중합체들을 제조하였다.

중합체 실시예	FAOx ⁵ 의 양	MeOTs의 양	n	M _n , ^a gpc	Đ
P1	5.66 g, 18.5 mmol	86.1 mg, 462 μmol	28	9000	2.00
P2	4.45 g, 14.5 mmol	44.4 mg, 242 μmol	37	12 000	3.27
P3	4.45 g, 14.5 mmol	33.9 mg, 182 μmol	46	15 000	3.21
P4	3.90 g, 12.7 mmol	23.7 mg, 127 μmol	93	30 000	1.73

[0127]

[0128]

DMF 중에서 5 mM NH₄BF₄와 함께 작동하며 굴절률 검출기 및 가변 파장 검출기, 2 PLgel 5 μm 혼합-C 컬럼(300 x 7.5 mm), PLgel 5 mm 가드 컬럼(50 x 7.5 mm) 및 오토샘플러(autosampler)가 구비된 애질런트(Agilent) 1260 인피니티(infinity) 시스템에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정을 수행하였다. 이 장비는 550 내지 600,000 g/mol 범위의 선형의 좁은 폴리(메틸 메타크릴레이트) 표준시료에 의해 보정되었다. 모든 샘플을, 분석 전에 0.2 μm 나일론 66 필터를 사용하여 여과시켰다.

[0129] 시험

[0130] 하기 시험들 중 하나 이상에서 0.91 중량% 농도로 API 그룹 I 베이스 오일(SN150FAW) 중에 분산 시에 상기 중합체 각각을 시험하였다.

[0131] 마찰 계수: PCS 인스트루먼트(Instruments)에서 공급된 MTM(미니 트랙션 기기)

[0132] 시험 프로파일은 온도 범위에 따라 트랙션과 스트리벡(Stribeck) 곡선들이 교대하는 9 단계들로 구성된다:

단계 번호	단계 유형	온도(°C)
1	트랙션	40
2	트랙션	60
3	스트리벡	60
4	트랙션	80
5	스트리벡	80
6	트랙션	100
7	스트리벡	100
8	트랙션	135
9	스트리벡	135

[0133]

[0134] 시험 파라미터는 하기와 같다:

파라미터 설명 (단위)	값
부하(N)	30
스트리벡 단계 속도 범위(mm/s)	2000 - 20
스트리벡 단계 슬라이드-대-롤링 비율(%)	50
트랙션 단계 SRR 범위(%)	0 - 60
트랙션 단계 롤링 속도(mm/s)	1000
시험 기간(min)	52
디스크 트랙션 반경(mm)	21.05
시험편 스틸 등급	AISI 52100
볼 직경(mm)	19
디스크 직경(mm)	46

[0135]

[0136] 랜덤 시험으로 2 또는 3회 독립적인 반복을 실시하고 그 결과를 평균화했다.

[0137] 점도 측정

[0138] - 점도 측정을 위한 중합체 농도 = 상기 사용된 바와 동일한 API 그룹 I 베이스 오일(SN150FAW) 중의 1 중량%.

[0139] - HTHS(고온 고전단) 점도(150°C)-CEC-L-36-90

[0140] 결과

실시에	HTHS	평균 마찰 계수 ^a
비교예 1 ^b	2.62	0.043
P1 (MHI447-2)	1.89	0.050
P2 (MHI454-I)	시험하지 못함	0.050
P3 (MHI454-I)	시험하지 못함	0.059
P4 (MHI455)	1.94	0.062
베이스 오일	1.80	0.081

[0141]

[0142] 결과는, 본 발명의 실시예(P1 내지 P4)가, 폴리(2-옥사졸린)이 부재하는 경우의 베이스 오일 시험과 비교 시에 마찰 이익을 나타내고, 이의 마찰 성능은 상업용 첨가제와 대등하며, 중요하게는, 이의 HTHS 점도는, 주어진 중합체 처리 속도에서 상업용 첨가제보다 낮음을 보여주고 있다.

[0143] 용해도 시험

실시에	가용성 @ 25°C ^a	가용성 @ 70°C ^a	가용성 @ 100°C ^a
P1	예	예	예

^a 용해도는 그룹 III 베이스 스톡(유베이스(Yubase) 4)에 2.5 중량%의 물질을 함유하는 용액을 시각적으로 예상하여 결정된다.

[0144]

[0145] 결과는 본 발명의 실시예(P1)가 작동 중에 윤활유가 겪는 온도를 나타내는 베이스 오일에 가용성이었음을 보여 준다.